

РАЗРАБОТКА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ
НА ОСНОВЕ $PbTe$ n -ТИПА / TAGS-85 $((AgSbTe_2)_{0.15}(GeTe)_{0.85})$
 p -ТИПА И СПЛАВА $Si-Ge$ n/p -ТИПА

Басу Р., Бхаттачария С., Бхатт Р., Меширам К.Н., Сингх А.,
Асваль Д.К., Гупта С.К.

(Отделение технической физики, Центр атомных исследований Бхабха,
Мумбай, 400 085, Индия)

- В данной работе рассмотрен синтез высококачественных однофазных термоэлектрических материалов (таких как $PbTe$ n -типа / TAGS-85 $((AgSbTe_2)_{0.15}(GeTe)_{0.85})$ p -типа и сплав $Si-Ge$) и вопросы, связанные с изготовлением из них термоэлектрических устройств. В устройствах на основе $PbTe$ n -типа / TAGS-85 p -типа вклад контактного сопротивления в общее сопротивление устройства составляет всего 3.0%. Устройства состоят из одной p - n ветви (диаметр каждого элемента 7.5 мм), генерирующей выходную мощность 0.61 Вт (при рабочем токе ~ 17 А) при температуре горячей стороны $T_h = 500^\circ\text{C}$ и разности температур $\Delta T = 410^\circ\text{C}$. КПД полученных устройств составил 6%. Для устройств на основе $Si-Ge$ вклад контактного сопротивления в общее сопротивление устройства составляет около 50%. Устройство на основе $Si-Ge$ с одной p - n ветвью, которое работает при температуре горячей стороны 900°C (при разности температур 600°C), демонстрирует выходную мощность 0.49 Вт. Низкий КПД преобразования устройства $\sim 1.2\%$ объясняется высоким контактным сопротивлением.

Введение

Термоэлектрическое генерирование мощности, т.е. преобразование тепла в электричество, становится все более важным с точки зрения глобальной энергетической стратегии в силу его несравненных преимуществ в вопросах использования энергии отработанного тепла от автомобилей, заводов, и т.д. [1, 2]. В зависимости от рабочей температуры термоэлектрических устройств, в настоящее время находят применение различные виды полупроводниковых материалов n - и p -типа [1, 2]. Для создания эффективного термоэлектрического устройства необходимы хорошие однофазные однородные термоэлектрические материалы и очень низкое контактное сопротивление между коммутацией и термоэлементами. Полупроводниковые сплавы $PbTe$ n -типа и $(AgSbTe_2)_{0.15}(GeTe)_{0.85}$ (TAGS-85) p -типа и сплавы $Si-Ge$ хорошо зарекомендовали себя для генерирования электроэнергии при высоких температурах [1, 2]. В термоэлектрических устройствах космического назначения, на основе n - $PbTe/p$ -TAGS, контакты между элементами и электродами (никелевые полоски) были образованы твердыми припоями $Ag-Cu-In$ [1 – 3], а в устройствах на основе $Si-Ge$ электрические контакты были образованы вольфрамом или молибденом в качестве коммутационного и графита в качестве буферного слоев [1, 2, 4]. В литературе приводится всего несколько отчетов, подробно описывающих получение высокоэффективного термоэлектрического устройства на основе различных материалов. В настоящей статье представлены изготовление и характеристика термоэлементов $PbTe$ n -типа / TAGS-85 p -типа и сплава $Si_{90}Ge_{10}$ n/p -типа и изготовление устройств с одной p - n ветвью. КПД устройств на основе $PbTe$ / TAGS-85 составил $\sim 6\%$. КПД устройств на основе $Si-Ge$ составил $\sim 1.2\%$, что объясняется высоким контактным сопротивлением между термоэлементами и коммутацией.

Детали эксперимента

Однофазные поликристаллические материалы $PbTe$ n -типа и TAGS-85 p -типа были синтезированы вакуумной плавкой в качающейся печи [1]. Стехиометрическое количество необходимого материала измельчали пестиком в агатовой ступке в течение 1 часа. Однородно перемешанным порошком заполняли предварительно очищенную кварцевую ампулу, которую герметизировали в вакууме ($\sim 10^{-6}$ мбар) и нагревали при 900°C в качающейся печи в течение 1 часа. Качание исключает отделение различных компонентов и обеспечивает высокую однородность расплава. Полученный материал измельчали в мелкий порошок.

Сплав $Si-Ge$ был синтезирован методом закалки расплава. Куски материалов Si и Ge (в стехиометрическом соотношении Si 80 мол% и Ge 20 мол%) держали в графитовом тигле в вакууме ($\sim 10^{-6}$ мбар) с последующим индукционным нагревом при 1350°C в течение 10 минут. Перемешивание материалов в расплавленном состоянии обеспечивается вихревыми токами. Для получения материала p -типа в качестве легирующей примеси намеренно вводили бор (0.06 мол%) (в смеси с предварительно измельченными материалами Si и Ge). Закалка расплавленного материала осуществлялась путем его заливки в охлаждаемый водой медный тигель, что помогает предотвратить отделение Si или Ge в ходе образования сплава. Для получения сплава $SiGe$ n -типа в качестве легирующих добавок использовали фосфид галлия (0.63 мол%) и красный фосфор (1.25 мол%). Готовые слитки сплава измельчали в мелкий порошок в планетарной шаровой мельнице.

Для получения элементов $PbTe$ n -типа (диаметром 7.5 мм и высотой 8 мм) порошок $PbTe$ засыпали в пресс-форму из нержавеющей стали с промежуточными слоями Fe и (50% $PbTe$ + 50% Fe), как показано на рис. 1 (а). Тонкая графитовая прокладка в пресс-форме из нержавеющей стали позволяла избежать реакции с термоэлектрическими материалами. Затем эту слоистую структуру подвергали горячему вакуумному прессованию при температуре 600°C и нагрузке 700 кг. Получение элементов TAGS-85 p -типа осуществлялось аналогично $PbTe$ n -типа с применением $SnTe$ и Fe в качестве промежуточных материалов, как показано на рис. 1 (б). Поскольку, как сообщается, диффузия Fe в TAGS-85 приводит к быстрому разрушению контактов [1, 5], $SnTe$ был использован в качестве диффузионного барьера. Для получения термоэлементов $Si-Ge$ измельченный материал вводили в графитовую пресс-форму с тонким слоем углерода в верхней и нижней частях. Затем эту слоистую структуру подвергали горячему вакуумному прессованию при 1050°C и нагрузке 700 кг.

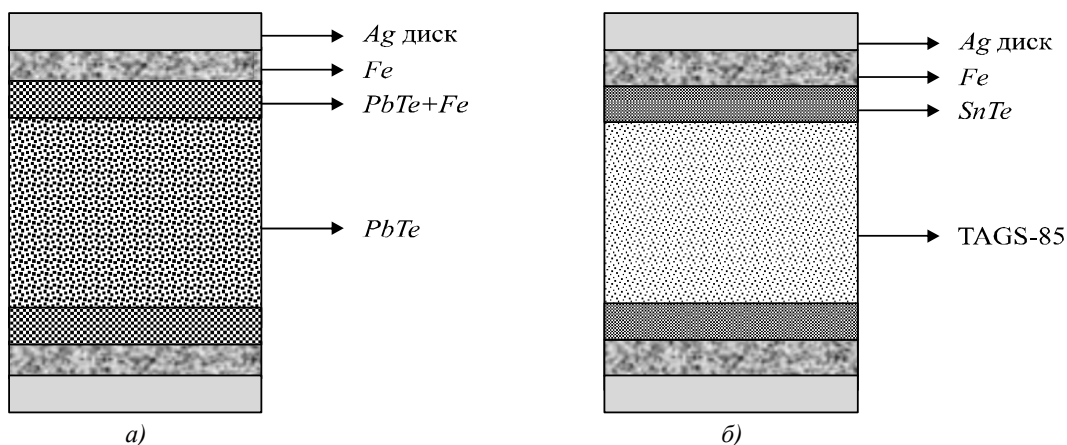


Рис. 1. Схема последовательности расположения материалов в пресс-форме для получения термоэлементов (а) ($PbTe$) n -типа и (б) (TAGS-85) p -типа.

Полученные термоэлементы были охарактеризованы идентификацией фаз, микроструктурой, анализом границ раздела, температурной зависимостью коэффициента Зеебека (S) и выходной мощностью. Общее сопротивление устройства измеряли стандартным четырехзондовым методом. Для его измерения к образцу подводился постоянный ток от источника-измерителя Keithely (модель 2400) и соответствующее напряжение регистрировалось нановольтметром Keithley (модель 2182). Коэффициент Зеебека (S) измеряли методом качелей, согласно которому на обоих концах образца монтировались два идентичных платиновых нагревателя [6]. Концы образца поочередно нагревались, и полученные напряжения Зеебека усреднялись, с тем, чтобы аннулировать любое паразитное напряжение. Разность температур на образце измеряли с помощью дифференциальной хромель-алюмелевой термопары (K -типа), которая крепится на образце с помощью теплопроводящего клея. Для измерения температурной зависимости S весь блок вместе с образцом помещали в печь с однородной температурной зоной. Погрешность измерения S составляет $\pm 2\%$. Изменения этих измерений от образца к образцу составляют менее $\pm 5\%$.

Результаты и обсуждение

Устройства на основе *PbTe* и TAGS-85: на рис. 2 представлены рентгенограммы синтезированных соединений. На них изображены однофазные *PbTe* (со структурой *NaCl* и параметром решетки 6.463 Å) и TAGS-85 материалы [6 – 8]. Установлено, что TAGS-85 имеет гексагональную структуру с параметрами решетки a и c -оси 8.34 Å и 10.66 Å, соответственно [8]. Температурная зависимость коэффициента Зеебека (S) для *PbTe* и TAGS-85 прямоугольного образца в форме бруска (размер 7 мм × 3 мм × 1 мм) без каких-либо металлических контактов на концах представлена на рис. 3. Абсолютное значение S возрастает с повышением температуры. Значения S при 500°C составляют 282 мкВ/К для *PbTe*, 140 мкВ/К для TAGS-85 и соизмеримы с лучшими известными значениями 300 и 170 мкВ/К, соответственно [1, 6 – 8].

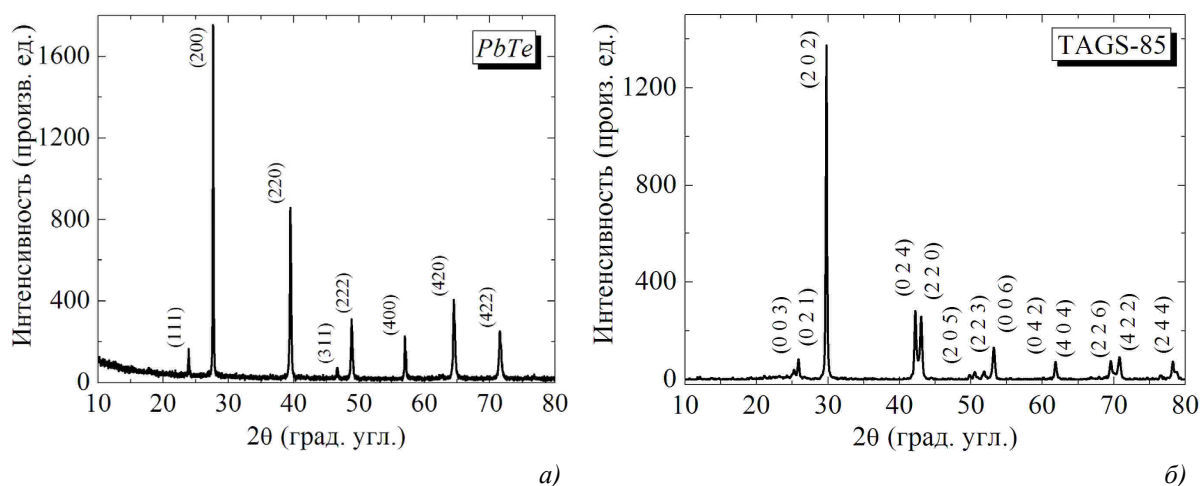


Рис. 2. Рентгенограмма материалов (а) *PbTe* и (б) TAGS-85.

Для изготовления устройств термоэлементы были упакованы в асбестовый корпус, который представляет собой емкость для хранения и, будучи изолятором, уменьшает прямой поток тепла между горячей и холодной поверхностями. Затем в верхней и нижней частях термоэлементов размещались серебряные полоски. Весь блок подвергали горячему прессованию в вакууме (2×10^{-5} Тор) и оптимизированной температуре соединения 400°C. Для

получения характеристик устройств их помещали в изготовленную нами испытательную установку с подпружиненной горячей поверхностью и охлаждаемым водой медным основанием. Температура горячей поверхности и охлаждаемой водой поверхности определялась термопарой, присоединенной к ним при помощи теплопроводного клея. Чтобы определить выходную мощность устройства, известное сопротивление нагрузки (R_L почти эквивалентно четырехзондовому сопротивлению устройства) подключалось к выводным проводам. Сопротивление нагрузки R_L было сформировано медным проводом, а его значение определено четырехзондовым методом. Напряжение V_L , созданное на сопротивлении нагрузки, позволяет рассчитать ток I_L , протекающий через устройство и электрическую мощность, генерированную устройством, как $V_L \times I_L$. Для измерения сопротивления нагрузки и созданного на ней напряжения нами проведены измерения с помощью высокопрецизионного нановольтметра и источника-измерителя Keithley, поэтому погрешности измерения мощности составляют менее $\pm 2\%$. Характеристики типичного устройства с одной ветвью в зависимости от сопротивления нагрузки показаны на рис. 4 для температуры горячего конца 500°C и разности температур 410°C . Устройство показало напряжение разомкнутой цепи 68 мВ и максимальную выходную мощность $\sim 0.61\text{ Вт}$ (при напряжении нагрузки 34 мВ и токе 18 А). Исходя из измеренного коэффициента Зеебека *PbTe* и TAGS-85 для разности температур 410°C и средней температуры 295°C , нами рассчитано напряжение разомкнутой цепи устройства $\sim 50\text{ мВ}$. Различие между реальным ($\sim 34\text{ мВ}$) и расчетным значениями может быть вызвано потерей тепла на серебряных металлических полосках и железных электродах, в результате чего разность температур на термоэлектрическом материале может иметь меньшее значение. Для изготовления термоэлементов с серебряными концами (как показано на рис. 1) применялось горячее прессование при 600°C . Представляя собой серебряную связку (полосок и конца термоэлементов), эти контакты могут выдерживать высокую температуру $> 400^\circ\text{C}$. Работа устройства при 500°C в атмосфере не выявила каких-либо изменений выходных характеристик в течение более 8 месяцев. Внутреннее сопротивление R_{int} устройства (см. рис. 1) имеет два вклада. Первый вклад – сопротивление материала R_m , вносимое (а) цилиндрическими слоями *PbTe* (R_{PbTe}) и TAGS (R_{TAGS}), (б) слоями *SnTe* (R_{SnTe}) или *PbTe+Fe* ($R_{PbTe+Fe}$) и *Fe* (R_{Fe}) в элементах TAGS/*PbTe* и (в) серебряными дисками и полосками (R_{Ag}). Второй вклад – комбинированное контактное сопротивление (R_c) всех границ раздела в каждом элементе. Вклады в R_m были определены путем измерения четырехзондовым методом удельного сопротивления каждого материала и для устройства с двумя ветвями составили: $R_{PbTe} = 1.1\text{ мОм}$, $R_{TAGS} = 0.75\text{ мОм}$, $R_{SnTe} = 45.4\text{ мкОм}$, $R_{PbTe+Fe} = 5\text{ мкОм}$, $R_{Fe} = 0.87\text{ мкОм}$ и $R_{Ag} = 9.82\text{ мкОм}$, что позволило получить общее сопротивление материалов $R_m = 1.92\text{ мОм}$. Сопротивление устройства с одной ветвью (двумя элементами) составило 1.98 мОм . Это дает среднее контактное сопротивление каждого элемента $26\text{ мкОм}\cdot\text{см}^2$ ($13\text{ мкОм}\cdot\text{см}^2$ для каждого контакта). С точки зрения термоэлектрического преобразования приемлемая величина электрического контактного сопротивления для границ раздела материала в термоэлектрическом устройстве должна быть менее $100\text{ мкОм}\cdot\text{см}^2$ [1]. Вклад контактного сопротивления в общее сопротивление устройства составил 3%. КПД устройства был непосредственно измерен как отношение выхода электрической мощности к тепловому потоку через устройство. Для определения теплового потока через элементы устройства сначала были определены радиационные потери от нагревателя и тепловой поток через асбестовый корпус при помощи теплоизоляционного материала и простых листов асбеста. Для этих устройств с одной ветвью тепловой поток составил 10 Вт , что позволило получить типичный КПД

устройства ~ 6%. Долговечность устройств была исследована в ходе их непрерывной работы при $T_h = 500^\circ\text{C}$ и $\Delta T = 410^\circ\text{C}$ на воздухе. Три устройства проработали непрерывно в течение года без каких-либо измеримых ухудшений характеристик.

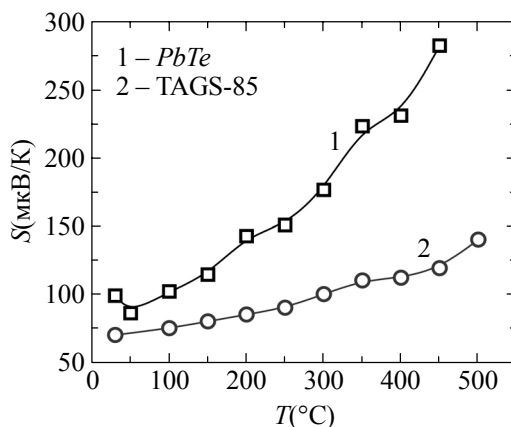


Рис. 3. Температурная зависимость абсолютного коэффициента Зеебека (S) для термоэлемента PbTe и материалов TAGS-85.

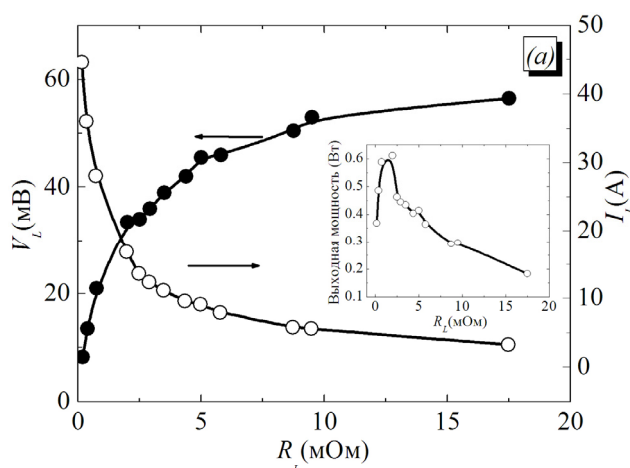


Рис. 4. (а) Напряжение нагрузки V_L и ток I_L как функция сопротивления нагрузки R_L для устройства на основе монопары PbTe/TAGS-85. На вставке показана выходная мощность устройства как функция R_L .

Устройства на основе сплава Si-Ge

Рентгенограмма синтезированного сплава Si-Ge приведена на рис. 5 (а). Здесь показаны однофазные материалы Si-Ge. Образцы, взятые из различных участков отлитого из расплава слитка, имеют аналогичную конфигурацию. Вставка на рисунке дает увеличенное изображение пика (111), который возникает при 28.6 градусах. Этот пик обычно служит показателем того, формируется ли сплав или нет. Наличие одного пика (111) при 28.6 градусах соответствует формированию однородного сплава Si-Ge [1]. В целях сравнения на рис. 5 (б) нанесены на график данные рентгеновской дифракции для только что расплавленного обычным способом и медленно охлажденного образца (без закалки расплава). Видно, что пик (111) действительно соответствует независимому пику (111) для Si и Ge, что указывает на отсутствие формирования сплава. Энергодисперсионный рентгеноспектральный микроанализ показывает, что образец, полученный методом закалки расплава, имеет состав $Si_{89}Ge_{11}$. Можно отметить, что, несмотря

на исходное соотношение $Si:Ge$, равное 80:20, после формирования сплава соотношение $Si:Ge$ в готовом материале было 89:11, что может быть вызвано частичным испарением германия из расплава ввиду его высокого давления парообразования при 1350°C.

Температурная зависимость коэффициента Зеебека (S) для образца $Si-Ge$ n - и p -типа в форме прямоугольного бруска (размер 7 мм × 3 мм × 1 мм) без углеродного слоя на концах показана на рис. 6. Сплав $Si-Ge$ n - и p -типа имеет почти одинаковый коэффициент Зеебека, и его величина при 900°C составляет 180 мкВ/К, что соизмеримо с лучшим известным значением S (~ 210 мкВ/К) для оптимизированных материалов $Si-Ge$ [1, 2, 11].

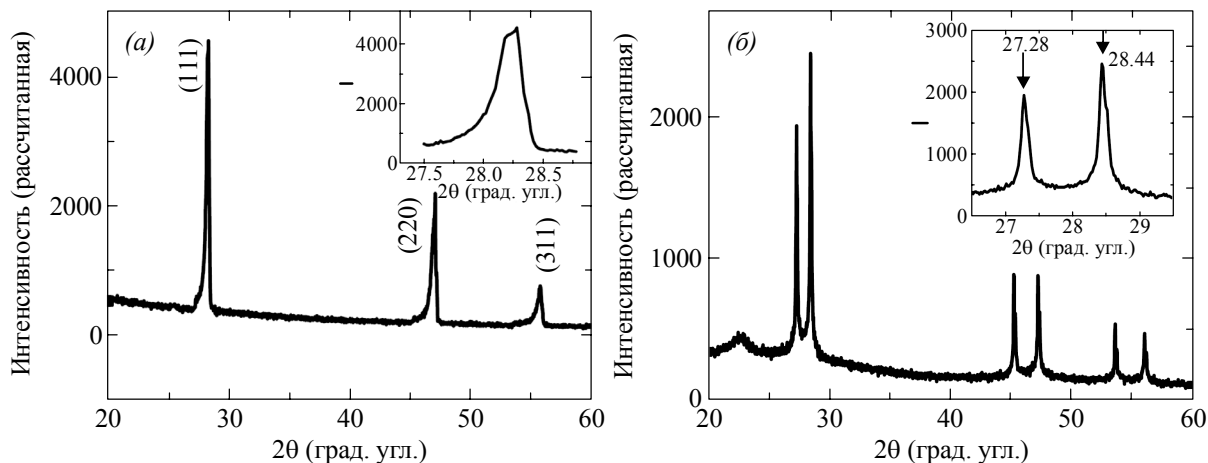


Рис. 5. Рентгенограмма материалов сплава $Si-Ge$, (а) полученного методом закалки расплава, (б) полученного на основе расплава и медленного охлаждения.

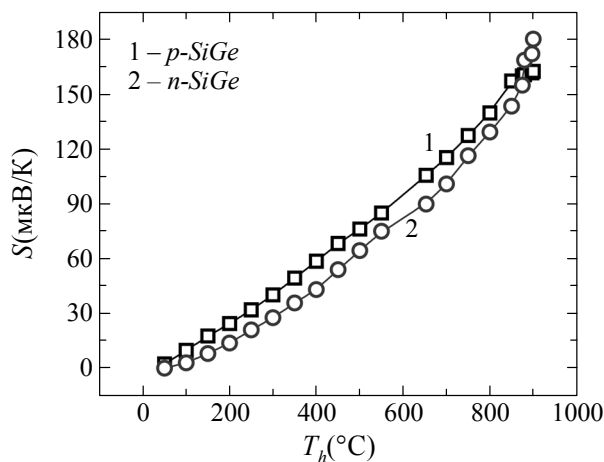


Рис. 6. Температурная зависимость абсолютного коэффициента Зеебека (S) для сплава $Si-Ge$ n/p -типа.

На рис. 7 (а) приведена схема изготовления устройств на основе $Si-Ge$ с одной $n-p$ ветвью. Здесь термоэлементы n - и p -типа с углеродным слоем на концах помещены в асбестовый корпус и соединены полоской молибдена (Mo) и Ag диском в качестве материала припоя. Слой углерода выполняет две функции: (i) эффективно поглощает тепловое напряжение, вызванное несоответствием теплового расширения Mo , Ag диска и сплава $Si-Ge$; (ii) не допускает прямой реакции между Ag и термоэлементами $Si-Ge$, что в противном случае приводит к очень высокому контактному сопротивлению [10]. Весь блок подвергся горячему прессованию в вакууме ($\sim 2 \times 10^{-5}$ Тор) при оптимизированной температуре связи 1050°C. Снимок изготовленного устройства приведен на рис. 7 (б).

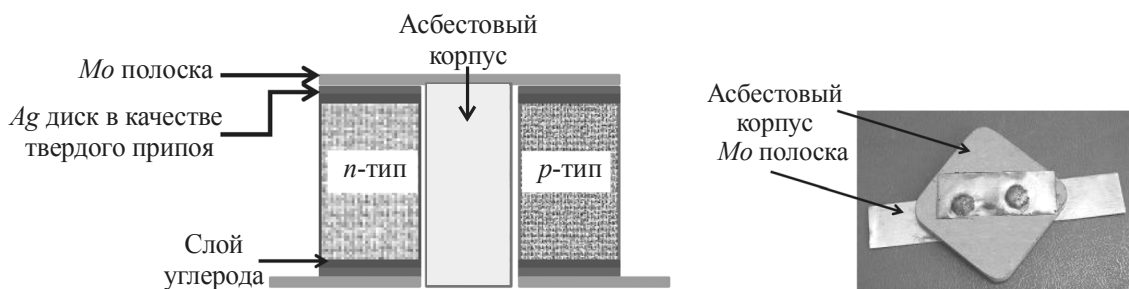


Рис. 7. Схема и снимок с изображением компоновки и коммутации элементов в устройстве на основе Si-Ge n/p типа с одной ветвью.

Четырехзондовое сопротивление устройства составило 58 мОм. Для получения характеристик устройств их помещали в изготовленную нами испытательную установку с подпружиненной горячей поверхностью и охлаждаемым водой медным основанием. Температура горячей поверхности и охлаждаемой водой поверхности определялась термопарой, присоединенной к ним при помощи теплопроводного клея. Устройство находилось между горячей и холодной поверхностями. Испытательная установка вместе с устройством находилось в вакуумной камере, откачанной до 4×10^{-3} мбар. По достижении вакуума, газ аргон вводили в камеру через игольчатый клапан при сохранении динамического давления аргона 500 мбар, и начинался нагрев устройства. Характеристики типичного устройства с одной ветвью в зависимости от температуры горячей стороны показаны на рис. 8. При температуре горячего конца 900°C и разности температур 600°C , устройство демонстрирует напряжение разомкнутой цепи 230 мВ и максимальную выходную мощность ~ 0.2 Вт (при напряжении нагрузки 120 мВ и токе 1.74 А). Установлено, что тепловой поток для этого устройства составляет 16 Вт, поэтому рабочий КПД устройства равен $\sim 1.2\%$. Вклады в R_m были определены путем измерения четырехзондового сопротивления каждого материала и для устройства с одной ветвью составили: $R_{n-SiGe} = 7$ мОм, $R_{p-SiGe} = 11$ мОм, $R_{Mo} = 12$ мОм, $R_{carbon} = 0.1$ мОм и $R_{Ag} = 0.0006$ мОм, что позволило получить общее сопротивление материалов $R_m = 30$ мОм. Разница между сопротивлением прибора (58 мОм) и сопротивлением материала R_m дает среднее контактное сопротивление для каждого элемента 6.5 мОм·см² (3.25 мОм·см² для каждого контакта). Для устройств с одной ветвью на основе Si-Ge вклад контактного сопротивления в общее сопротивление устройства составил 50%, отсюда низкий КПД этих устройств ($\sim 1.2\%$). Прилагаются дополнительные усилия для снижения контактного сопротивления.

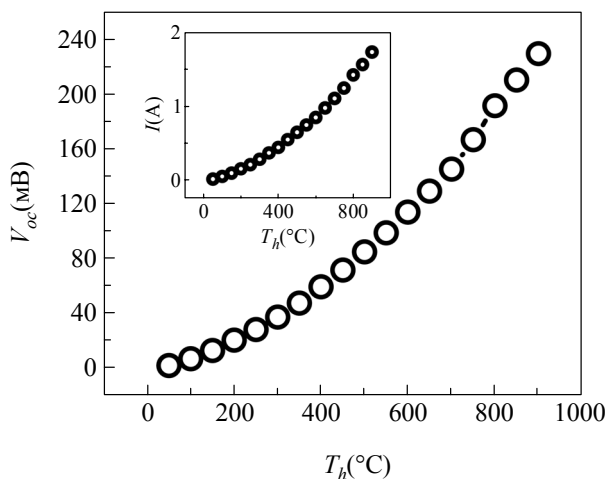


Рис. 8. Напряжение разомкнутой цепи устройства Si-Ge с одной ветвью как функция температуры горячей стороны. На вставке представлен ток, генерированный устройством. (сопротивление нагрузки ~ 58 мОм) как функция температуры горячей стороны.

Выводы

Нами продемонстрирована технология изготовления термоэлектрических устройств на основе термоэлементов PbTe n-типа / TAGS-85 p-типа и Si-Ge n/p-типа. Установлено, что среднее электрическое контактное сопротивление для каждого контакта в устройствах PbTe/TAGS-85 составляет ≤ 35 мкОм·см². СЭМ изображения и энергодисперсионный рентгеноспектральный микроанализ электродных и термоэлектрических материалов выявили наличие химически резких границ раздела даже спустя длительный период работы устройств. При температуре горячего конца 500°C и разности температур 410°C, устройства с одной p-n ветвью показали типичную выходную мощность ~ 0.6 Вт (при токе 17 А) с рабочим КПД 6%. Устройства непрерывно работали в течение года без каких-либо ухудшений рабочих характеристик.

В устройствах на основе сплавов Si-Ge n/p-типа для соединения термоэлементов в качестве коммутационного слоя применялся молибден. При этом вклад контакта в сопротивление устройства составил 50%. При температуре горячего конца 900°C и разности температур 600°C, устройства с одной p-n ветвью демонстрировали выходную мощность ~ 0.2 Вт (для тока 1.75 А) при эффективности использования $\sim 1.2\%$.

Литература

1. Rowe D.M. 1996, *CRC Handbook on Thermoelectrics* (Boca Raton, FL: CRC Press)
2. Bhandari C.M., Rowe D.M., *Modern Thermoelectrics*, Reston Publishing Company, Virginia, 1983
3. Hori Y., Ito T., *Proceeding of 25th International conference on Thermoelectrics (Vienna Austria)* 2006, 642
4. Abels B., Cohen R.W., *Ge-Si thermoelectric power generator*, *J. Appl. Phys.* **35**, 1964, 247.
5. Sokolova V.M., Dudkin L.D., Petrova L.I., Diffusion process at GeTe/SnTe/Fe contacts *Inorganic Materials* **36**, 2000, 21
6. Zhu P.W., Jia X., Chen L.X., Guo W.L., Mei D.L., Liu B.B., Ma H.A., Ren G.Z., Zou G.T., Giant improved thermoelectric peroperties in PbTe by HPHT at room temperature, *Chem. Phys. Lett.* **359**, 2002, 89
7. Dughaiash Z.H., Effect of temperature variation on the transport properties of fine-grained heavily doped n-PbTe, *Physica B* **299**, 2001, 94
8. Cook B.A., Kramer M.J., Wei X., Haringa J.L., Levin E.M., Nature of cubic to rhombohedral structural transformation in (AgSbTe₂)_{0.15}(GeTe)_{0.85}, *J. Appl. Phys.* **101**, 2007, 053715
9. Hikes R.R. and Roland W.Ure, Jr., 1961 *Thermoelectricity: Science and Engineering*, New York Interscience Publishers p. 565
10. Taguchi K., Terakado, Ogusu, Matumoto A., Kayamoto T., Okura K., Furuya K., Ikoma K., Kobayashi M., Shinohara K., Linear shaped Si-Ge thermoelectric module, 2000, Proceeding of FISITA World Automotive Congress, Seoul Korea, 2000, F2000A045.
11. Yamashita O., Effect of metal electrode on Seebeck coefficient of p- and n-type Si-Ge thermoelectric, *J. Appl. Phys.* **95**, 2004, 178

Поступила в редакцию 08.08.2012